

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020028383 A
(43)Date of publication of application: 17.04.2002

(21)Application number: 1020000059336
(22)Date of filing: 09.10.2000

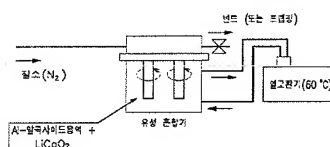
(71)Applicant: SAMSUNG SDI CO., LTD.
(72)Inventor: KWON, HO JIN
SEO, JUN WON

(51)Int. Cl. H01M 4/36

(54) CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided are a cathode active material for a lithium secondary battery, which is excellent in lifetime, discharge potential, and power, and a process for producing the cathode active material. CONSTITUTION: The cathode active material contains: a core containing a lithium compound selected from the formulas in the description; an amorphous or crystalline metal hydroxide layer formed on the core. And the cathode active material is produced by coating the lithium compound selected from the formulas in the description with a metal alkoxide solution or a metal water solution and then drying. In the formula, x is more than 0.95 and less than 1.1, y is more than 0.01 and less than 0.1, z is more than 0.01 and less than 0.5, x is more than 0.95 and less than 1, y is more than 0.01 and less than 0.5, z is more than 0 and less than 0.1, a is more than 0.01 and less than 0.5, M is at least one metal selected from a transition metal or a lanthanide metal, M is at least one metal selected from a transition metal or a lanthanide metal, A is one selected from the group consisting of O, F, S, and P, and B is Ni or Co.



copyright KIPO 2002

Legal Status

Date of request for an examination (20001009)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20030813)

Patent registration number (1003996340000)

Date of registration (20030917)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19) 대한민국특허청 (KR)
(12) 공개특허공보 (A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
H01M 4/36

(11) 공개번호 특2002 - 0028383
(43) 공개일자 2002년04월17일

(21) 출원번호 10 - 2000 - 0059336
(22) 출원일자 2000년10월09일

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사
김순택
경기 수원시 팔달구 신동 575번지

(72) 발명자 권호진
충청남도천안시성성동508번지
서준원
충청남도천안시성성동508번지

(74) 대리인 김은진
유미특허법인

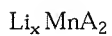
심사청구 : 있음

(54) 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법

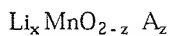
요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 이 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 14의 화합물로부터 선택되는 리튬 화합물을 포함하는 코어 및 상기 코어 위에 형성된 비정질 또는 결정질 금속 수산화물층을 포함한다.

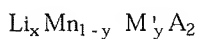
[화학식 1]



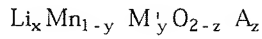
[화학식 2]



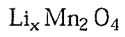
[화학식 3]



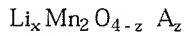
[화학식 4]



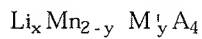
[화학식 5]



[화학식 6]



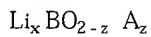
[화학식 7]



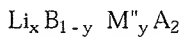
[화학식 8]



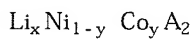
[화학식 9]



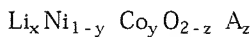
[화학식 10]



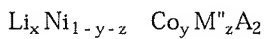
[화학식 11]



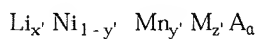
[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0.95 \leq x' \leq 1$, $0.01 \leq y' \leq 0.5$, $0 \leq z' \leq 0.1$, $0.01 \leq a \leq 0.5$ 이고, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M''은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

대표도

도 1

색인어

금속수산화물, 양극활물질, 리튬이차전지

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질 제조 공정 중 코팅 공정에서 사용되는 장치를 개략적으로 나타낸 개략도.

도 2는 LiCoO_2 를 사용하여, 본 발명의 제조 방법에 따라 최종 양극 활물질이 생성되는 과정을 간략하게 나타낸 공정도.

도 3은 LiCoO_2 를 사용하여, 종래 방법에 따라 열처리 공정 후 얻어진 최종 양극 활물질이 생성되는 과정을 간략하게 나타낸 공정도.

도 4는 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질 제조 공정 중 일괄처리 방법을 이용한 공정과 종래 제조 공정을 나타낸 공정도.

도 5a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 표면을 나타낸 SEM 사진.

도 5b는 본 발명의 다른 실시예에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 표면을 나타낸 SEM 사진.

도 5c는 종래 방법으로 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 표면을 나타낸 SEM 사진.

도 5d는 순수한 LiCoO_2 의 표면을 나타낸 SEM 사진.

도 6은 본 발명의 실시예와 비교예의 방법으로 제조된 양극 활물질을 0.1C로 충방전을 실시하여 얻은 방전 특성을 나타낸 그래프.

도 7은 본 발명의 실시예와 비교예의 방법으로 제조된 양극 활물질을 0.5C로 충방전을 실시하여 얻은 방전 특성을 나타낸 그래프.

도 8은 본 발명의 실시예와 비교예의 방법으로 제조된 양극 활물질을 1C로 충방전을 실시하여 얻은 방전 특성을 나타낸 그래프.

도 9는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 Al_2O_3 의 XRD 패턴을 나타낸 그래프.

도 10은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 Al_2O_3 의 참조 데이터가 기재되어 있는 JCPDS 카드.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용 분야]

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 수명, 방전 전위 및 전력량 특성이 향상된 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

[종래 기술]

현재 상업화되어 사용중인 리튬 이차 전지는 평균 방전 전위가 3.7V, 즉 4V대의 전지로서 3C이라 일컬어지는 휴대용 전화, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등에 급속도로 적용되고 있는 디지털 시대의 심장에 해당하는 요소이다. 이러한 리튬 이차 전지의 양극 소재는 전 세계에 유통되고 있는 전지의 95% 이상의 고가격의 LiCoO_2 를 사용하고 있으며, 이러한 LiCoO_2 를 대체하고자 하는 노력들이 많이 진행되고 있다. LiCoO_2 분말을 양극 소재로 사용하는 리튬 이차 전지는 수명 특성이 비교적 우수하며, 방전 평탄성이 우수하긴 하나, 지속적인 성능 개선을 통한 수명 증대와 전력 특성의 향상 요구 등 지속적인 성능 개선에 대한 요구가 있어, 많은 연구가 진행되고 있다.

이러한 양극 소재인 LiCoO_2 의 개선 중의 하나가 Co의 일부를 금속 산화물로 치환하는 연구가 진행되어 왔는데, Sony는 Al_2O_3 를 약 1 내지 5 중량% 도핑하여, Co의 일부를 Al으로 치환한 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 분말을 개발하여 양산(Mass production)에 적용하고 있으며, A & TB는 SnO_2 를 도핑하여 Co의 일부를 Sn으로 치환하여 사용하는 연구를 진행 또는 완료한 상태다. 본 출원인도 LiCoO_2 의 표면에 금속-알콕사이드 용액을 사용하여 코팅한 후 열처리하여 표면 구조 및 성질이 변형된 고성능 LiCoO_2 분말 개발에 관한 특허를 이미 출원한 바 있다(국내 특허 출원 제 98-3755 호). 그러나 여전히 수명, 방전 전위 등의 전기화학적 특성이 우수한 양극 활물질을 개발하기 위한 연구가 진행중이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

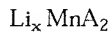
본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 수명, 방전 전위, 전력량 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

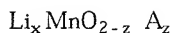
발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1 내지 14의 화합물로부터 선택되는 리튬 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 위에 형성된 비정질 또는 결정질 금속 수산화물 층을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

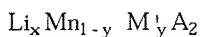
[화학식 1]



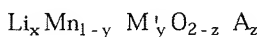
[화학식 2]



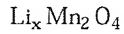
[화학식 3]



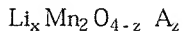
[화학식 4]



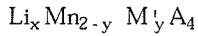
[화학식 5]



[화학식 6]



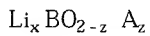
[화학식 7]



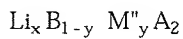
[화학식 8]



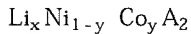
[화학식 9]



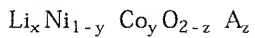
[화학식 10]



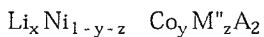
[화학식 11]



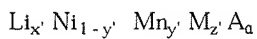
[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0.95 \leq x' \leq 1$, $0.01 \leq y' \leq 0.5$, $0 \leq z' \leq 0.1$, $0.01 \leq a \leq 0.5$ 이고, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M''은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

본 발명은 또한, 상기 화학식 1 내지 14의 화합물 중에서 선택되는 리튬 화합물을 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하고; 상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액이 코팅된 화합물을 건조하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명은 본 출원인에 의해 출원된 금속 알콕사이드 용액 코팅 방법에 의한 것을 변형시킨 것으로, 기존의 방법은 금속 알콕사이드 용액과 리튬 이차 전지용 양극 소재로 사용되는 금속 산화물 분말(LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{M}_x\text{N}_y\text{O}_2$ 등)을 서로 혼합하여 슬러리를 제조한 후 이를 건조한 다음 약 300 내지 800℃ 사이에서 열처리를 하여 LiCoO_2 의 표면에 새로운 금속 산화물 층(metal oxide layer) 또는 금속 산화물 층과 사용된 금속 알콕사이드 용액으로부터 유도된 금속 산화물(metal oxide)을 형성하여 표면 구조 및 표면 성질이 변화된 새로운 형태의 분말을 제조하는 방법이었다. 이에 반하여, 본 발명에서는 기존의 방법 중 열처리 공정을 제거하고, 단지 건조 공정까지만 실시하여 표면에 금속 산화물 층이 아닌 금속 수산화물이 형성된 새로운 리튬 이차 전지용 양극 소재이다.

본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 상기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 리튬 화합물을 포함하는 코어와 이 코어 위에 형성되어, 코어를 둘러싸고 있는 금속 수산화물 층을 포함한다.

상기 금속 수산화물 층에서 금속은 알칼리 또는 수용액에 용해될 수 있는 것이면 어떠한 것이나 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Ge, Ga 또는 B를 사용할 수 있다.

상기 구성을 갖는 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 현재 상업화되어 사용하고 있는 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{M}_x\text{N}_y\text{O}_2$ 분말보다 향상된 수명(cycle life), 방전 전위(dischage potential) 그리고 전력량(power) 특성을 나타낸다.

본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하기 위해서는, 먼저 상기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물을 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 코팅(encapsulation)한다.

상기 코팅 방법으로는 스퍼터링법, CVD(Chemical Vapor Deposition)법, 딥 코팅(dip coating)법 등 범용 코팅 방법을 사용할 수 있다. 이러한 코팅 방법 중에서 가장 간편한 방법은 단순히 분말을 코팅 용액에 담그어 슬러리 상태로 만든 후, 용액을 제거하는 방법인 딥 코팅법이다.

또한, 코팅 방법은 상술한 방법 이외에도, 슬러리 상태로 만든 후, 용액을 제거하는 공정과 추후 공정인 건조 공정을 동시에 실시할 수 있는 일원화 공정(one-shot process)을 실시할 수도 있으며, 이 방법은 공정이 간단함에 따라 경제적으로 잇점이 있고, 표면에 금속 수산화물 층을 더욱 균일하게 형성할 수도 있어 바람직하다. 상기 일원화 공정에 대해 자세히 설명하면, 상기 화학식 1 내지 14로부터 선택되는 화합물(리튬 금속 산화물)과 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 혼합기에 투입하고 교반하면서, 이 혼합기의 온도를 증가시키고, 질소 가스 또는 아르곤 가스 등의 비활성 기체를 주입한다. 이때, 상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액은 상기 리튬 금속 산화물 표면에 코팅되면서, 과량의 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액은 외부 온도 증가 및 교반에 의하여 증발되어 제거된다. 따라서, 슬러리 제조 공정, 용액 제거 공정 및 건조 공정을 각각 실시할 필요없이, 하나의 혼합기에서 일원화된 공정(one-shot process)으로 실시할 수 있다. 균일한 혼합을 위해서, 상기 리튬 금속 산화물과 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 혼합기에 투입한 후, 약 10 내지 30분 동안 예비혼합(premixing)을 실시할 수도 있다.

상기 혼합기의 온도 증가는 용매인 알콜 또는 물이 증발될 수 있는 온도, 적적당하게는 50 내지 100℃의 가온수를 혼합기 외부로 순환시켜서 실시하며, 혼합기를 통과하여 냉각된 가온수는 일반적으로는 열교환기를 통하여 다시 온도를 증가시켜 순환된다.

상기 혼합기로는 리튬 금속 산화물과 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 잘 혼합시킬 수 있고, 비활성 기체를 주입할 수 있으며 온도를 증가시킬 수 있으면 되며, 특별한 제약은 없다. 대표적인 예로는 유성 혼합기(planetary mixer)를 사용할 수 있다. 도 1에 열교환기가 부착된 유성 혼합기를 나타내었다. 도 1에 나타난 것과 같이, 유성 혼합기 상부로 비활성 기체인 질소 가스를 투입하고, 열교환기를 통하여 온수를 순환시킨다.

코팅 공정에서 사용되는 상기 금속 알콕사이드 용액은 알코올과 상기 알코올에 대하여 0.1 내지 10 중량%에 해당하는 양의 금속을 혼합한 후, 이를 환류시켜 제조한다. 또는 금속 알콕사이드를 알코올에 용해하여 0.1 내지 10 중량% 농도의 금속 알콕사이드 용액을 제조할 수도 있다. 상기 금속 수용액은 물과 이 물에 대하여 0.1 내지 10 중량%에 해당하는 양의 금속 또는 금속 산화물을 혼합한 후, 이를 환류시켜 제조한다.

상기 금속으로는 알칼리 또는 수용액에 용해되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Ge, Ga 또는 B를 사용할 수 있다. Si를 함유하는 용액으로는 Aldrich사에서 시판하는 테트라오르토실리케이트(tetraorthosilicate)를 사용할 수 있다. 상기 금속 알콕사이드로는 금속 메톡사이드, 금속 에톡사이드 또는 금속 프로폭사이드를 사용할 수 있으며, 상기 알코올로는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올을 사용할 수 있다. 상기 금속 수용액은 바나듐 옥사이드(V_2O_5) 수용액을 사용할 수 있다.

상기 금속의 농도가 0.1 중량%보다 낮으면 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 상기 화학식 1 내지 14의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 코팅하는 효과가 나타나지 않으며, 상기 금속의 농도가 10 중량%를 초과하면 코팅층의 두께가 너무 두꺼워져 바람직하지 않다.

범용 코팅 공정을 실시한 경우에는, 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액이 코팅된 분말을 상온 내지 200℃에서 1 내지 24시간 동안 건조시킨다.

일원화 코팅 공정을 실시한 경우에는, 상술한 바와 같이, 건조 공정이 코팅과 동시에 이루어지므로 별도로 건조 공정을 실시할 필요는 없다.

이러한 건조 공정에 따라, 표면에 형성된 금속 알콕사이드 또는 금속 수용액 층은 대기 중에 있는 수분과 반응하여 금속-옥시 하이드록사이드로 1차 변화하고, 이렇게 변화된 물질이 더욱 건조가 되면서 금속 수산화물로 변화되어 표면에 새로운 비정질 또는 결정질의 금속 수산화물 층이 형성된다. 이러한 메카니즘을 도 2에 도시하였다. 이렇게 표면에 형성된 금속 수산화물 층은 내부저항을 작게 할 수 있어 방전 전위의 하락을 적게하여 충방전 속도(C-rate) 변화에 따른 높은 방전 전위 특성을 유지하는 특성을 나타내어, 이러한 표면 특성이 개선된 양극 활물질을 전지에 적용할 경우, 보다 우수한 수명 특성과 방전 전위 저하 특성이 나타나 전력량(power) 향상 특성을 나타낼 것으로 기대된다.

상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 코팅 공정을 실시한 후, 열처리 공정을 실시하지 않고, 건조 공정만 실시한다. 종래 방법에는 코팅 공정을 실시한 후, 건조 공정과 열처리 공정을 실시하여, 표면에 금속 산화물 층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다(도 3). 이 경우, 표면에 형성된 금속 산화물 층이 이온 전도도가 비교적 낮아, 내부 저항이 증가되어 방전 전위 및 전력량 특성을 저하시킬 수 있었다. 그러나 본 발명에서는 이러한 열처리 공정을 실시하지 않음에 따라 표면에 금속 수산화물 층이 형성된 양극 활물질을 제조할 수 있었으며, 이 양극 활물질은 금속 산화물 층이 형성된 양극 활물질에 비해 놀라운 충방전 특성을 나타냄을 알게 되었다.

본 발명에서 코팅 공정을 일원화 공정을 사용한 경우와 종래 제조 방법의 비교를 용이하게 하기 위하여, 각 공정을 도 4에 나타내었다. 도 4에 나타낸 것과 같이, 종래 코팅 공정은 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액과 리튬 금속 산화물을 혼합하여 슬러리를 제조하고(슬러리 제조 공정), 이 슬러리로부터 용액을 제거한 후(용액 제거 공정), 얻어진 슬러리를 80 내지 100℃에서 건조시켜 미세한 분말로 제조한 뒤(건조 공정), 열처리를 실시하는 방법을 사용하였다.

이에 대하여, 도 4에 기재한 본 발명의 제조 방법은 상기 슬러리 제조 공정과 용액 제거 건조 공정 및 건조 공정을 하나의 용기 내에서 일원화된 공정(one-shot process)으로 실시함에 따라 공정이 간단해져 경제적으로 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조할 수 있고, 상기 리튬 금속 산화물을 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 종래 방법보다 더욱 균일하게 코팅할 수 있다. 또한, 열처리 공정을 실시하지 않음으로 표면에 금속 산화물 층이 아닌 금속 수산화물 층을 형성할 수 있다.

본 발명에서 사용한 상기 화학식 1 내지 14의 화합물은 상업적으로 유통되는 화학식 1 내지 14의 리튬 화합물을 사용할 수 도 있고, 또는 다음과 같은 방법으로 제조된 리튬 화합물을 사용할 수 도 있다.

상기 화학식 1 내지 14의 화합물을 합성하기 위해서, 리튬염 및 금속염을 원하는 당량비대로 혼합한다. 상기 리튬염으로는 일반적으로 망간계 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하는데 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 리튬 나이트레이트, 리튬 아세테이트 또는 리튬 하이드록사이드를 사용할 수 있다. 상기 금속염으로는 망간염, 코발트염, 니켈염 또는 니켈 망간염을 사용할 수 있다. 상기 망간염으로는 망간 아세테이트 또는 망간 디옥사이드 등을 사용할 수 있고, 상기 코발트염으로는 코발트 옥사이드, 코발트 나이트레이트 또는 코발트 카보네이트를 사용할 수 있으며, 니켈염으로는 니켈 하이드록사이드, 니켈 나이트레이트 또는 니켈 아세테이트를 사용할 수 있다. 상기 니켈 망간염은 니켈염과 망간염을 공침 방법으로 침전시켜 제조된 것을 사용할 수 있다. 금속염으로 망간염, 코발트염, 니켈염, 또는 니켈 망간염과 함께 불소염, 황염 또는 인염을 함께 침전시킬 수 도 있다. 상기 불소염으로는 망간 플루오라이드 또는 리튬 플루오라이드가 사용될 수 있으며, 상기 황 염으로는 망간 설��파이드 또는 리튬 설��파이드를 사용할 수 있고, 상기 인염으로는 H_3PO_4 를 사용할 수 있다. 상기 망간염, 코발트염, 니켈염, 니켈 망간염, 불소염, 황염 및 인염이 상기 화합물에 한정되는 것은 아니다.

혼합 방법은 예를 들면, 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)을 사용할 수 있고, 이때, 리튬염 및 금속염의 반응을 촉진하기 위하여, 에탄올, 메탄올, 물, 아세톤 등 적절한 용매를 첨가하고 용매가 거의 없어질 때까지(solvent-free) 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)을 실시하는 것이 바람직하다.

얻어진 혼합물을 약 400 내지 600℃의 온도에서 열처리하여 준 결정성(semi-crystalline) 상태의 화학식 1 내지 14의 화합물 전구체 분말을 제조한다. 열처리 온도가 400℃보다 낮으면 리튬염과 금속염의 반응이 충분하지 않다는 문제점이 있다. 또한 열처리하여 제조된 전구체 분말을 건조시킨 후, 또는 열처리 과정 후에 건조 공기를 블로잉(blowing)하면서 상기 전구체 분말을 상온에서 재혼합(remixing)시켜 리튬염을 균일하게 분포시킬 수 도 있다.

얻어진 준 결정성 전구체 분말을 700 내지 900℃의 온도로 약 10 내지 15시간 동안 2차 열처리한다. 2차 열처리 온도가 700℃보다 낮으면 결정성 물질이 형성되기 어려운 문제점이 있다. 상기 열처리 공정은 건조 공기 또는 산소를 블로잉(blowing)하는 조건하에서 1 내지 5℃/분의 속도로 승온하여 실시하고, 각 열처리 온도에서 일정 시간 동안 유지한 후 자연 냉각하는 것으로 이루어진다.

이어서, 제조된 화학식 1 내지 14의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물의 분말을 상온에서 재혼합(remixing)시켜 리튬 염을 더욱 균일하게 분포시키는 것이 바람직하다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

(비교예 1)

양극 활물질로 $LiCoO_2$ (Nippon Chem사, 상품명: C-10) 분말을 사용하여 활물질/도전재/바인더의 비를 94/3/3의 비율로 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이때, 도전재로는 슈퍼 P를 사용하였으며, 바인더로는 폴리비닐리덴 플루오라이드를 사용하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 약 100 μ m 두께로 Al-포일 위에 캐스팅하여 코인 전지용 양극 극판을 제조하였다. 제조된 양극 극판을 지름 1.6cm로 펀칭하고, 전해액으로 1M $LiPF_6$ 가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 혼합 용매를 사용하여 글로브 박스 내에서 코인 전지를 제조하였다.

(비교예 2)

양극 활물질로 UMEX사의 $LiCoO_2$ 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

(비교예 3)

양극 활물질로 Honjo사의 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Sr}_{0.002}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

(비교예 4)

5 중량%의 Al-이소프로폭사이드를 95 중량%의 에탄올에 용해시켜 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 제조하였다. 이 에탄올 용액에 LiCoO_2 (Nippon Chem사, 상품명: C-10) 분말을 담그고 교반하여, LiCoO_2 분말의 표면에 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액이 충분히 반응하게 한 후, 100°C 오븐에서 약 12시간 정도 건조하였다. 건조된 분말을 500°C 에서 10시간동안 건조 공기를 불어넣으면서 열처리하여, 표면에 Al_2O_3 층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

제조된 양극 활물질과, 도전재로 슈퍼 P, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드를 활물질/도전재/바인더의 비율 94/3/3의 비율로 양극 활물질 슬러리 조성물을 제조하였다. 제조된 양극 활물질 슬러리 조성물을 약 $100\mu\text{m}$ 두께로 Al-포일 위에 캐스팅하여 코인 전지용 양극 극판을 제조하였다. 제조된 양극 극판을 지름 1.6cm로 펀칭하고, 전해액으로 1M LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 혼합 용매를 사용하여 글로브 박스 내에서 코인 전지를 제조하였다.

(비교예 5)

1% 농도의 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 사용하고, 열처리 온도를 600°C 로 변경한 것을 제외하고는 상기 비교예 4와 동일하게 실시하였다.

(비교예 6)

Honjo사에서 시판하고 있는 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Sr}_{0.002}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 4와 동일하게 실시하였다.

(비교예 7)

1% 농도의 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 6과 동일하게 실시하였다.

(실시예 1)

1 중량% Al-이소프로폭사이드를 99 중량% 에탄올에 용해하여 1% 농도의 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 제조하였다. LiCoO_2

상기 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액과 LiCoO_2 (Nippon Chem사, 상품명: C-10)을 도 1에 나타난 장치인 유성 혼합기(planetary mixer)에 각각 넣고, 약 10분간 혼합하였다. 항온조의 온도를 60°C 로 고정한 후, 물을 순환(water circulation)시키며, 동시에 질소 기체를 흘려넣으면서(purging), 약 1시간 정도 교반하여, 표면에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 층이 형성된 LiCoO_2 양극 활물질 분말을 제조하였다.

상기 양극 활물질 분말을 사용하여 활물질/도전재/바인더의 비율 94/3/3의 비율로 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이때, 도전재로는 슈퍼 P를 사용하였으며, 바인더로는 폴리비닐리덴 플루오라이드를 사용하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 약 $100\mu\text{m}$ 두께로 Al-포일 위에 캐스팅하여 코인 전지용 양극 극판을 제조하였다. 이러한 극판을 지름 1.6cm로 펀칭하고, 전해액으로 1M LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 혼합 용매를 사용하여 글로브 박스 내에서 코인 전지를 제조하였다.

(실시예 2)

건조 후, 열처리를 실시하지 않은 것을 제외하고는 상기 비교예 4와 동일하게 실시하였다.

(실시예 3)

건조 후, 열처리를 실시하지 않은 것을 제외하고는 상기 비교예 5와 동일하게 실시하였다.

(실시예 4)

건조 후, 열처리를 실시하지 않은 것을 제외하고는 상기 비교예 6과 동일한 방법으로 실시하였다.

(실시예 5)

Honjo사의 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Sr}_{0.002}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하였다.

(실시예 7)

5% 농도의 Al - 이소프로폭사이드 에탄올 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일하게 실시하였다.

상기 실시예 2 및 3과 비교예 4의 방법으로 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 SEM 사진을 도 5a, 5b 및 5c에 각각 나타내었다. 참조로, 순수 LiCoO_2 (Nippon Chem사, 상품명: C - 10)의 SEM 사진을 도 5d에 나타내었다. 도 5a - d에 나타난 것과 같이, 열처리를 실시하지 않고 건조 공정만 실시한 실시예 2 및 3의 양극 활물질의 표면(도 5a, 5b)은 순수 LiCoO_2 분말 표면(도 5d)과 유사하게 매끄러우나, 열처리를 실시한 비교예 4의 양극 활물질(도 5c)은 표면에 형성된 금속 산화물 덩어리로 인하여 울퉁불퉁한 표면을 갖음을 알 수 있다.

실시예 2 및 3과 비교예 1의 리튬 이차 전지용 양극 활물질과 참고로 순수 LiCoO_2 (Nippon Chem사, 상품명: C - 10)을 0.1C, 0.5C 및 1C 충방전 속도로 각각 충방전을 실시한 후, 방전 특성을 도 6 내지 8에 각각 나타내었다. 도 6 내지 8에 나타난 것과 같이, 실시예 2 및 3의 양극 활물질의 방전 특성은 저율(도 6, 0.1C)에서는 비교예 1과 큰 차이를 보이지 않으나, 점점 고율로 가면서(도 7, 0.5C, 도 8, 1C) 비교예 1보다 우수한 특성을 나타냄을 알 수 있다.

이러한 결과는 비교예 1의 양극 활물질은 표면 층에 이온 전도도가 비교적 나쁜 금속 산화물이 형성되어 있어 내부 저항이 증가됨에 따라 방전 전위 및 전력 특성이 저하된 반면, 금속 수산화물이 표면에 형성된 실시예 2 및 3의 경우에는 상대적으로 내부 저항을 작게 하여 방전 전위의 하락을 적게 하여 충방전 속도 변화에 따른 높은 방전 전위 특성을 유지하는 것으로 생각된다. 따라서, 실시예 2 및 3의 양극 활물질을 전지에 적용할 경우, 보다 우수한 수명 특성과 방전 전위 저하 특성이 나타나 전력량(power) 향상 특성을 나타낼 것으로 기대된다.

아울러, 참고로, 비정질 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 Al_2O_3 의 차이점을 알아보기 위하여, 두 물질의 XRD 패턴을 측정하는 실험을 실시하였다. 비정질 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 Al_2O_3 는, Al - 이소프로폭사이드 용액 5g과 에탄올 용액 95g을 서로 혼합한 후, 약 3시간 교반을 하여 맑은 Al - 이소프로폭사이드 에탄올 용액을 제조한 후, 이 용액을 3개의 비이커에 각각 나누어 담은 후, No. 1 비이커는 상온에서 1일간 건조하고, No. 2 비이커는 130℃ 오븐에서 1일간 건조하고, No. 3 비이커는 600℃ 열처리로에 넣어서 1일간 열처리하여 각각 얻었다. 비정질 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 Al_2O_3 의 XRD 패턴을 도 9에 나타내었다. 도 9에 나타난 것과 같이, 비정질 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 비정질 Al_2O_3 의 XRD 패턴은 명확하게 구별됨을 알 수 있다.

또한, 도 9에 나타난 결과에서 보는 바와 같이, 두 가지 분말(130℃에서 건조, 600℃에서 10시간 열처리) 모두는 비정질 형태를 나타내었다. 비정질 형태이기 때문에 정확한 구조는 알 수 없었지만 도 10에 나타난 JCPDS 카드에 나타나는 참조 데이터와 비교한 결과 130℃에서 건조한 분말의 경우는 JCPDS No. 83 - 2256에서 제시하고 있는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 비정질 형태로 생각되며, 600℃에서 열처리한 경우는 JCPDS No. 02 - 1373에서 제시하고 있는 Al_2O_3 의 비정질 형태로 추측된다. 이러한 결과에 따라, 실시예 및 비교예의 방법으로 제조되는 활물질의 표면은 모두 비정질 코팅 층을 갖음을 예상할 수 있다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 표면에 이온 전도도가 우수한 금속 수산화물이 형성되어 있으므로 내부 저항을 작게 할 수 있어서 방전 전위의 하락을 적게 하여 충방전 속도 변화에 따른 높은 방전 전위 특성을 유지하는 특성을 나타낼 수 있다. 이러한 양극 활물질을 전지에 적용할 경우 보다 우수한 수명 특성과 방전 전위 저하 특성이 나타나 전력량(Power) 향상 특성을 나타낼 것으로 기대된다.

(57) 청구의 범위

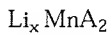
청구항 1.

하기 화학식 1 내지 14의 화합물로부터 선택되는 리튬 화합물을 포함하는 코어; 및

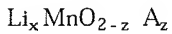
상기 코어 위에 형성된 비정질 또는 결정질 금속 수산화물 층

을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

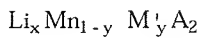
[화학식 1]



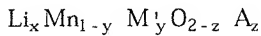
[화학식 2]



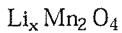
[화학식 3]



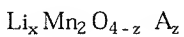
[화학식 4]



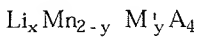
[화학식 5]



[화학식 6]



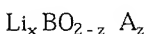
[화학식 7]



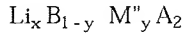
[화학식 8]



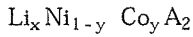
[화학식 9]



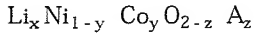
[화학식 10]



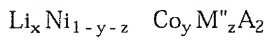
[화학식 11]



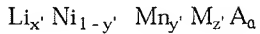
[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0.95 \leq x' \leq 1$, $0.01 \leq y' \leq 0.5$, $0 \leq z' \leq 0.1$, $0.01 \leq a \leq 0.5$ 이고, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M''은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 금속은 알콜 또는 수용액에 용해되는 물성을 갖는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 3.

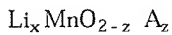
하기 화학식 1 내지 14의 화합물 중에서 선택되는 리튬 화합물을 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하고 ;

상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액이 코팅된 화합물을 건조하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

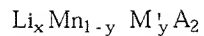
[화학식 1]



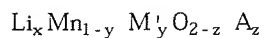
[화학식 2]



[화학식 3]



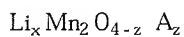
[화학식 4]



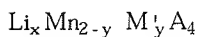
[화학식 5]



[화학식 6]



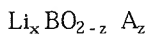
[화학식 7]



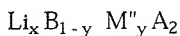
[화학식 8]



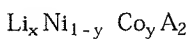
[화학식 9]



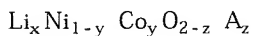
[화학식 10]



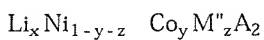
[화학식 11]



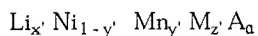
[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]



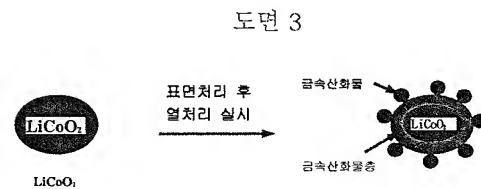
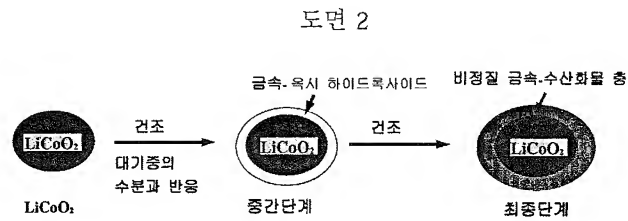
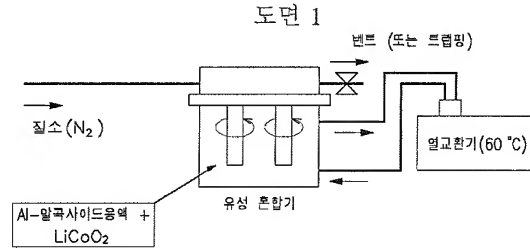
(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0.95 \leq x' \leq 1$, $0.01 \leq y' \leq 0.5$, $0 \leq z' \leq 0.1$, $0.01 \leq a \leq 0.5$ 이고, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이고, M''은 Al, Cr, Co, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는

전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

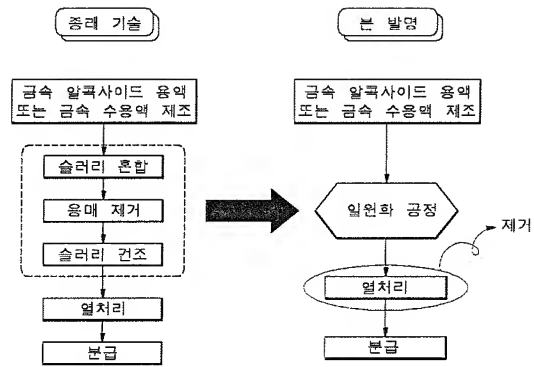
청구항 4.

제 3 항에 있어서, 상기 코팅 공정은 상기 리튬 화합물과 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 혼합기에 첨가한 후, 비활성 가스를 주입하면서 온도를 증가시켜 실시하는 것인 제조 방법.

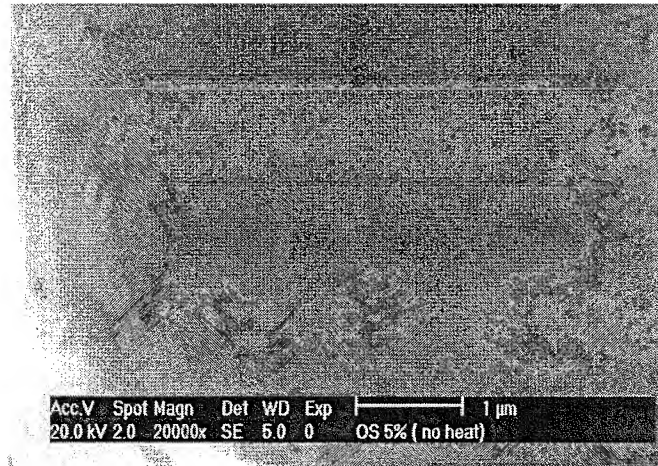
도면



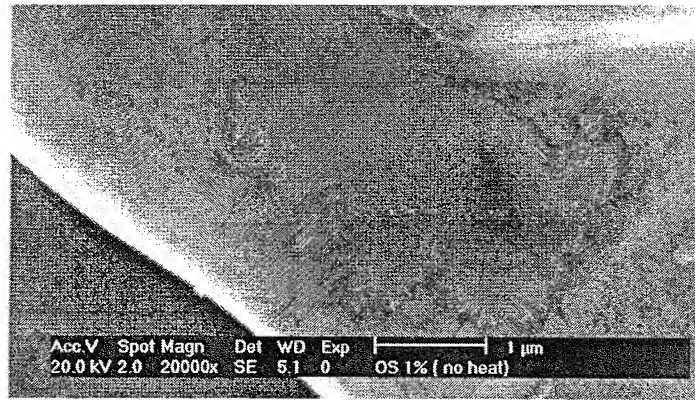
도면 4



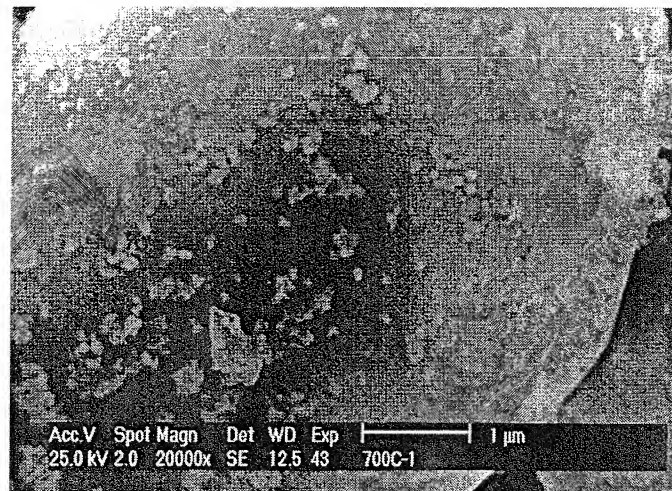
도면 5a



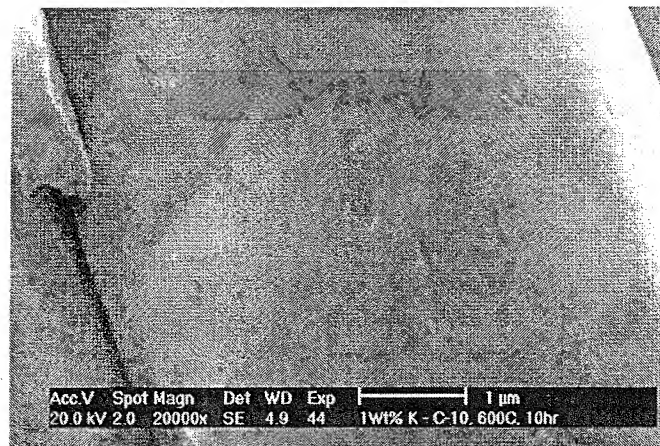
도면 5b



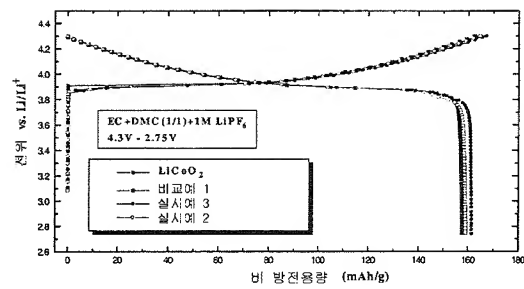
도면 5c



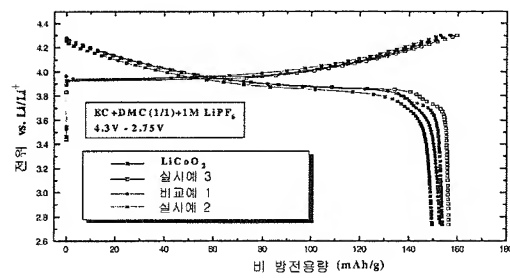
도면 5d



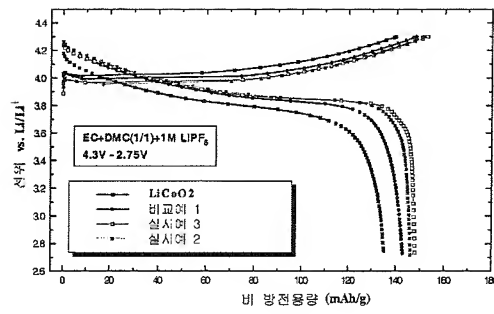
도면 6



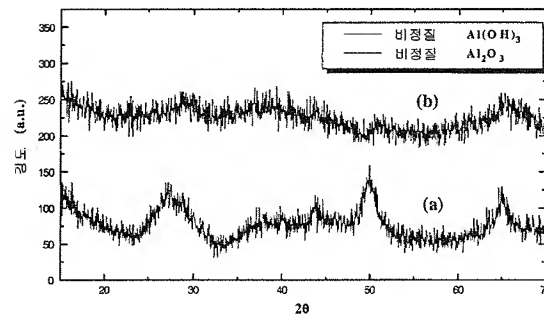
도면 7



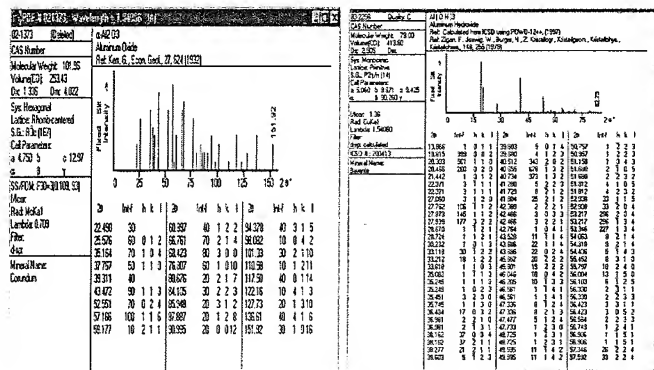
도면 8



도면 9



도면 10



JCPDS Card No 02-1373 (Al_2O_3)

JCPDS Card No 83-2256 ($\text{Al}(\text{OH})_3$)